

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121084

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C04B 38/00
B01D 39/20
C04B 35/195
F01N 3/02

(21)Application number : 2000-307901

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 06.10.2000

(72)Inventor : SUWABE HIROHISA
OTSUBO YASUHIKO

(54) CORDIERITE-BASED CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high strength cordierite-based honeycomb structure which is capable of being used as a filter for capturing fine particles discharged from a diesel engine even when the porosity of a cordierite-based ceramic is $\geq 55\%$.

SOLUTION: The cordierite-based ceramic honeycomb filter has a chemical composition of main components, comprising 42 to 56 mass % SiO_2 , 30 to 45 mass % Al_2O_3 and 12 to 16 mass % MgO . In the pores present at arbitrary cross section of the honeycomb wall having a porosity of 55 to 80% and each having cross-sectional area of $\geq 1,000 \mu\text{m}^2$, pores each having a nearly circular cross-sectional form are contained.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Chemical composition of the main ingredients 42 to SiO_2 :56 mass %, 30 to aluminum $_2\text{O}_3$:45 mass %, MgO : It is a nature of cordierite ceramic honeycomb structured body which is 12 to 16%, A nature of cordierite ceramic honeycomb structured body to which porosity is characterized by containing that whose sectional shape of fine pores is approximate circle shape among fine pores whose cross-section areas are more than 1000-micrometer² in an optional cross section of a septum 55 to 80%.

[Claim 2]The nature of cordierite ceramic honeycomb structured body according to claim 1 characterized by the number of fine pores whose deviation from circular form of fine pores is 1-10 among fine pores whose cross-section areas are more than 1000-micrometer² being not less than 50% in an optional cross section of a septum.

[Claim 3]Chemical composition of the main ingredients 42 to SiO_2 :56 mass %, 30 to

aluminum₂O₃:45 mass %, MgO : It is a nature of cordierite ceramic honeycomb structured body which is 12 to 16%, A nature of cordierite ceramic honeycomb structured body, wherein it is the number of two or less fine pores among fine pores whose cross-section areas porosity is more than 1000-micrometer² in an optional cross section of 55 to 80%, and a septum and an aspect ratio is not less than 60%.

[Claim 4]The nature of cordierite ceramic honeycomb structured body according to any one of claims 1 to 3, wherein porosity is 60 to 70%.

[Claim 5]The nature of cordierite ceramic honeycomb structured body according to any one of claims 1 to 4, wherein an average pore size of fine pores is 10-40 micrometers.

[Claim 6]The nature of cordierite ceramic honeycomb structured body according to any one of claims 1 to 5 to which thickness of a septum is characterized by an interval of 0.1-0.45 mm and a septum being 1-3.5 mm.

[Claim 7]The nature of cordierite ceramic honeycomb structured body according to any one of claims 1 to 6, wherein A axial compression intensity is 3 or more MPa.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the nature of cordierite ceramic honeycomb structured body used for the filter which catches the particles discharged from a diesel engine.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to remove the particles discharged from a diesel engine, the septum of the nature honeycomb structured body of cordierite is made into porous structure, and examination which adopts the filter for particle catching of the structure of making the exhaust gas which contained particles in the septum pass (diesel particulate filter) is advanced. About the characteristic of this filter, it is supposed that three are important for the collection efficiency of particles, pressure loss (pressure loss), and the catching time (time until it reaches a fixed pressure loss from a catching start) of particles. Especially, if a pressure loss will increase, catching time will become short, if collection efficiency and a pressure loss have an opposite relation and it is going to make collection efficiency high, and a pressure loss is made low, catching time will be made for a long time, but collection efficiency worsens. To the nature honeycomb structured body of cordierite, the art which controls and optimizes the porosity and pore distribution has been examined from the former as follows so that the characteristic of these opposite filters may be satisfied.

[0003]The exhaust gas clarifying filter which constituted the fine pores which exist in the filter barrier surface from a stoma with the aperture of 5-40 micrometers and an osculum with the aperture of 40-100 micrometers, and constituted them from JP,61-129015,A so that the number of these stomata might be 5 to 40 times the number of these osculums is indicated. Although the statement is not carried out about the porosity, since the cumulative pore volume is 0.3-

0.7cm³/g, if porosity is calculated by setting true specific gravity of cordierite to 2.5, porosity will be 42 to 64%. It is indicated by JP,61-54750,B by controlling open porosity (porosity) and an average pore size that the filter from a high collection efficiency type to a low collection efficiency type can be designed. The range with preferred porosity is made into 33 to 90% in this gazette. On the other hand, the porosity ceramic honeycomb filter whose pore volume not more than diameter 2micrometer is 0.015 or less cc/g is indicated by the patent No. 2578176 gazette with 40 to 55% of porosity, The filter with long catching time is indicated by suppressing a fixed quantity of fine pores 2 micrometers or less in diameter below. By using extremely flammable carbon powder as an ostomy agent in the patent No. 2562186 gazette, The cinder of an ostomy agent and the process of the melting porosity ceramic honeycomb structured body suitable as a poor diesel particulate filter which is not accompanying rapid combustion of an ostomy agent are indicated by short firing time. And in order to obtain high collection efficiency and low pressure loss to JP,9-77573,A, 55 to 80% of porosity and an average pore size are 25-40 micrometers, and the fine pores of a partition surface consist of a 5-40 micrometers stoma and a 40-100-micrometer osculum, and the honeycomb structured body whose number of these stomata is 5 to 40 times the number of these osculums is indicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]the above — in the Prior art, in order to give the filtering function for diesel particulates to the septum of a honeycomb structured body, the porosity of the nature ceramics of cordierite which constitute a honeycomb structured body serves as a big value compared with 30 to 35% of the porosity of the catalyst support for gasoline engines. However, since the intensity of a porous body has a relation which disagrees with the porosity, if the porosity of the nature ceramics of cordierite which constitute a honeycomb structured body becomes large, the intensity of a honeycomb structured body will fall inevitably. And according to the above-mentioned conventional technology, since powder which carried out flat shape comparatively, such as carbon and black lead, is mainly used as an ostomy agent for forming a stoma, the stoma serves as a gestalt which has a large acute angle part of an aspect ratio. For this reason, it is easy to generate stress concentration at the tip of a stoma, and becomes the cause that the intensity of a honeycomb structured body falls. Since it was such, when it is used as a filter for particle catching of a diesel engine, There was a problem that the nature honeycomb structured body of cordierite which is durable over a long period of time was not obtained without damaging with the heat stress to generate, thermal shock stress, the mechanical clamping force at the time of an assembly, the stress by vibration, etc.

[0005]In order that this invention may solve such a problem, even if the porosity of the nature ceramics of cordierite is not less than 55% of value, It aims at providing the nature honeycomb structured body of high intensity cordierite which can use being stabilized over a long period of time as a filter for particle catching discharged from a diesel engine.

[0006]

[Means for Solving the Problem]In order to solve an aforementioned problem, this invention person thought out to an improving [intensity of a honeycomb structured body] title, and this invention by using as an approximate circle form shape of fine pores formed in a honeycomb structured body from the conventional acute-angle shape, as a result of inquiring wholeheartedly. Namely, a nature of cordierite ceramic honeycomb structured body of the 1st invention, Chemical composition of the main ingredients 42 to SiO₂:56 mass %, 30 to aluminum₂O₃:45 mass %, MgO: That whose sectional shape of fine pores is approximate circle shape among fine pores whose cross-section areas it is a nature of cordierite ceramic honeycomb structured body which is 12 to 16%, and porosity is more than 1000-micrometer² in an optional cross section of 55 to 80% and a septum is contained. In an optional cross section of a septum, a nature of cordierite ceramic honeycomb structured body of the 2nd invention is characterized by the number of fine pores whose deviation from circular form of fine pores is 1-10 among fine pores whose cross-section areas are more than 1000-micrometer² being not less than 50% in the 1st invention. A nature of cordierite ceramic honeycomb structured body of the 3rd invention, Chemical

composition of the main ingredients 42 to SiO_2 :56 mass %, 30 to aluminum $_2\text{O}_3$:45 mass %, MgO: It is a nature of cordierite ceramic honeycomb structured body which is 12 to 16%, and porosity is characterized by being the number of two or less fine pores among fine pores whose cross-section areas in an optional cross section of a honeycomb wall are more than 1000-micrometer², and an aspect ratio being not less than 60% 55 to 80%. A nature of cordierite ceramic honeycomb structured body of the 4th invention is characterized by porosity being 60 to 70% in the 1st thru/or the 3rd one of inventions. A nature honeycomb structured body of cordierite of the 5th invention is characterized by an average pore size of fine pores being 10-40 micrometers in the 1st thru/or the 4th one of inventions. A nature honeycomb structured body of cordierite of the 6th invention is characterized by thickness of a septum being [an interval of 0.1-0.45 mm and a septum] 1-3.5 mm in the 1st thru/or the 5th one of inventions. A nature honeycomb structured body of cordierite of the 7th invention is characterized by A axial compression intensity being 3 or more MPa in the 1st thru/or the 6th one of inventions.

[0007]Next, it explains per [in this invention] operation effect. Fine pores with a comparatively large pole diameter to which a honeycomb structured body of this invention exists in nature ceramics of porosity cordierite of 55 to 80% of porosity, Namely, by containing fine pores which a section gestalt of fine pores made approximate circle shape in an optional cross section of a septum in fine pores whose cross-section area is more than 1000-micrometer², It is because a fine-pores part which has a keen corner decreases, it becomes difficult to generate stress concentration to a fine-pores part corner and an improvement of intensity of a honeycomb structured body is accepted. Limiting porosity to 55 to 80% here, When porosity is less than 55% and it is used as a diesel particulate filter, When it is because a pressure loss becomes large, exhaust efficiency of a diesel power plant worsens and efficiency of a diesel power plant worsens and porosity exceeds 80%, even if it makes a gestalt of comparatively big fine pores into approximate circle shape, It is because the rate of a stoma itself increases, so an improvement of intensity is not accepted, and is because collection efficiency of particles also worsens further. As for approximate circle shape, deviation from circular form points out a round shape of 1-10 here. this deviation from circular form — $x(\text{circumference length}) / (\text{circumference length}) / (4 \times \text{pix}(\text{area}))$ — a table — the bottom. In the case of a circle of radius regularity, deviation from circular form is set to 1, and it becomes large as a gestalt of fine pores shifts from a round shape. As for fine pores which carried out approximate circle shape of a honeycomb structured body of this invention, in an optional cross section of a septum, it is desirable for the number of fine pores whose deviation from circular form of fine pores is 1-10 among fine pores whose cross-section areas are more than 1000-micrometer² to be not less than 50%. Deviation from circular form is as having described above here. Therefore, since fine pores which have an acute angle part which serves as a starting point of destruction shifted easily decrease from an approximate circle form when the number of fine pores which are the deviation from circular form 1-10 whose gestalten of fine pores are approximate circle forms increases, an improvement of intensity of a honeycomb structured body is accepted more.

[0008]Fine pores with a comparatively large pole diameter to which a honeycomb structured body of this invention exists in nature ceramics of porosity cordierite of 55 to 80% of porosity, Namely, when an aspect ratio makes the number of two or less fine pores not less than 60% among fine pores whose cross-section areas in an optional cross section of a septum are more than 1000-micrometer², Since fine pores which have an acute angle corner decrease and it becomes difficult to generate stress concentration to a fine-pores part, an improvement of intensity of a honeycomb structured body is accepted. Limiting porosity to 55 to 80% here, When porosity is less than 55% and it is used as a diesel particulate filter, When it is because a pressure loss becomes large, exhaust efficiency of a diesel power plant worsens and efficiency of a diesel power plant worsens and porosity exceeds 80%, even if it makes a gestalt of comparatively big fine pores into approximate circle shape, It is because the rate of a stoma itself increases, so an improvement of intensity is not accepted, and is because collection efficiency of particles also worsens further.

[0009]As for the range of porosity, for 60 to 70% is preferred from the above-mentioned reason.

Having presupposed that 10–40 micrometers is preferred for an average pore size of fine pores which exist in a honeycomb structured body of this invention, When an average pore size uses it as a diesel particulate filter in less than 10 micrometers, When it is because a pressure loss may become large and efficiency of a diesel power plant may worsen and an average pore size exceeds 40 micrometers, even if it makes a gestalt of comparatively big fine pores into an outline circle configuration, It is because the size of a stoma itself becomes large, so an improvement of intensity may not be accepted, and still smaller particles may pass a filter, without being caught, and collection efficiency may also worsen. That an interval of 0.1–0.45 mm and a septum set thickness of a septum with a preferred honeycomb structured body of this invention to 1–3.5 mm, When thickness of a septum exceeds 0.45 mm, or when it is used as a diesel particulate filter in a case where an interval of a septum is less than 1 mm, when it is because a pressure loss becomes large and sufficient filter property may not be acquired and septum honeycomb wall thickness is less than 0.1 mm, When an interval of a septum exceeds 3.5 mm, even if it controls a gestalt of fine pores in nature ceramics of cordierite which constitute a septum, it is because an improvement of intensity of a honeycomb structured body may not be accepted.

[0010] Having set A axial compression intensity with a preferred honeycomb structured body of this invention to 3 or more MPa, It is because a durable nature honeycomb structured body of cordierite which is not damaged with heat stress to generate, thermal shock stress, mechanical clamping force at the time of an assembly, stress by vibration, etc. can be provided when it is used as a filter for particle catching of a diesel engine if there are 3 or more MPa of A axial compression intensity.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the actual example of this invention is described.

(Example 1) In order to manufacture the nature honeycomb structured body for diesel emission particulate catching filters of this invention of cordierite, The specified quantity of kaolin, temporary-quenching kaolin, alumina, aluminium hydroxide, silica, talc, and a spherical ostomy agent is mixed so that 42 to 56 mass % may turn into 12 – 16 mass % in a cordierite presentation, i.e., SiO_2 , and 30 to 45 mass % and MgO may become first in $\text{aluminum}_2\text{O}_3$. Next, the plasticizer and the binder were added to this mixture, the batch which can be plasticized was produced, and a cylindrical shape honeycomb structured body 143 mm in diameter and 152 mm in length was fabricated for this batch by the publicly known extrusion method. Subsequently, after drying this Plastic solid, it calcinated in a 1350–1440 ** temperature region, and the various nature of cordierite ceramic honeycomb structured bodies 1 which consist of the porosity ceramic septum 3 and the breakthrough 2 so that the front view and side view of Drawing 1 (a) and (b) may be shown were obtained. In manufacture of a honeycomb structured body, the honeycomb structured body of examination No.1 of a statement – 4 was manufactured to Table 1 which has the various fine-pores characteristics and honeycomb box-frame construction by adjusting a combination presentation, a process condition, or a firing condition of a raw material, etc. Auto pore III9410 made from Micromeritics was used for the porosity of a honeycomb structured body, and measurement of an average pore size, and it measured with the method of mercury penetration. After the gestalt of the fine pores more than 1000-micrometer² embedded the honeycomb structured body at embedding resin for sample polish and the cross-section area ground the field vertical to the direction of extrusion of a honeycomb wall, it performed SEM observation, and the existence of the fine pores of an approximate circle form was visually checked from the SEM image. As for measurement of the deviation from circular form of the fine pores more than 1000-micrometer², the cross-section area analyzed to the image data which carried out the above-mentioned SEM observation with commercial image-analysis software (media cybernetics company make image prop lath version 3.0).

[0012] The piece of a honeycomb structured body blank test produced as mentioned above was started, and A axial compression intensity was measured. Measurement of A axial compression intensity was performed according to standard M505-87 "the test method of the ceramic monolith carrier for motor exhaust purifying catalysts" which Society of Automotive Engineers of

Japan defines.

[0013]After that, the end face of this ceramic honeycomb structured body was stopped, as that front view and side view were shown in Drawing 2 (a) and (b), and it *****ed) by ** 4, and the porosity ceramic honeycomb filter was obtained. In the filter property of this obtained porosity ceramic honeycomb filter, breakage-proof nature, a pressure loss, and collection efficiency were evaluated. The result is shown in Table 1. Here, the value of A axial compression intensity estimated breakage-proof nature, when this was 3 or more MPa, it was considered as success, and is (O), and also in the desirable case of 7 or more MPa, is (O), and (x) showed [in the case of less than 3 MPa, it was considered as the rejection, and]. A pressure loss evaluates by pressure loss honeycomb filter inflow before at the time of 7.5 Nm of air flow rate ³ / min, and after an outflow in a pressure loss test stand, if it is the pressure loss of 300 or less mmAq, it will consider it as success, and it is (O), It was (O), and when it was the pressure loss exceeding 300mmAq, in the case of 250 or less desirable Aq, it was made into the rejection, and (x) showed it. Collection efficiency prepares the above-mentioned honeycomb filter, Consider the case where the carbon quantity which caught carbon with a particle diameter of 0.042 micrometer with the honeycomb filter after 2Hr injection by 3 g/Hr to 7.5 Nm of air flow rate ³ / min exceeds 90% as success in a pressure loss test stand, and by (O). When the caught carbon quantity was less than 90%, it was considered as the rejection and (x) showed. And (x) estimated that (O) and whose at least one are rejections about breakage-proof nature, a pressure loss, and the thing whose all of collection efficiency are success when there are one or more (O) judgments before long, (O) and as a comprehensive judgment.

[0014]In the honeycomb structured body shown in examination No.1 - 4 among the results shown in Table 1, since the gestalt of the fine pores more than 1000-micrometer² contained the approximate circle-shaped thing and the rate of the fine pores of the deviation from circular form 1-10 also had the high cross-section area, each breakage-proof nature passed. Passing also about a pressure loss and collection efficiency, comprehensive judgments were (O) and (O). As mentioned above, if a comprehensive judgment is carried out from the result of the breakage-proof nature important as a filter for particle catching which is the characteristic, the collection efficiency of particles, and a pressure loss so that clearly from the result of Table 1, Each of honeycomb structured body filters of examination No.1 which is an example of this invention - 4 was filters with which it is satisfied of breakage-proof nature, collection efficiency, and the pressure-loss characteristic.

[0015](Comparative example 1) In order to manufacture the nature honeycomb structured body for diesel emission particulate catching filters of cordierite, A cordierite presentation, i.e., SiO₂, first 42 to 56 mass %, The specified quantity of the ostomy agent of the large flat shape of aspect ratios, such as kaolin, temporary-quenching kaolin, alumina, aluminium hydroxide, silica, talc and graphite powder, and carbon powder, is mixed so that aluminum₂O₃ may become 30 to 45 mass % and MgO may become 12 - 16 mass %. Next, the plasticizer and the binder were added to this mixture, the batch which can be plasticized was produced, and a cylindrical shape honeycomb structured body 143 mm in diameter and 152 mm in length was fabricated for this batch by the publicly known extrusion method. Subsequently, after drying this Plastic solid, it calcinated in a 1350-1440 ** temperature region, and the various nature of cordierite ceramic honeycomb structured bodies 1 which consist of the porosity ceramic septum 3 and the breakthrough 2 so that the front view and side view of Drawing 1 (a) and (b) may be shown were obtained. In manufacture of a honeycomb structured body, the honeycomb structured body of examination N0.5 shown in Table 1 and 6 was manufactured by adjusting a combination presentation, a process condition, or a firing condition of a raw material, etc. Filter property was measured, after performing measurement of porosity, an average pore size, deviation from circular form, and A axial compression intensity and performing ***** of the end face by the same method as Example 1 hereafter.

[0016]The honeycomb structured body of examination No.5 which is a comparative example of this invention of a statement, and 6 to Table 1, Since the cross-section area became a value which it is impossible to measure deviation from circular form inevitably, and is [A axial

compression intensity] less than 3MPa from the gestalt of the fine pores more than 1000-micrometer² having been rectangular shape, each breakage-proof nature became a rejection and the comprehensive judgment became rejection (x).

[0017]

[Table 1]

| | 試験 No. | 細孔特性 | | | | ハニカム壁構造 | | 強度 | フィルター特性 | | | 総合 判定 |
|------|-----------|------------|--------------------------------|---|---|------------|-------------------|---------------------|----------|----|----------|----------|
| | | 気孔率 (%) | 平均 細孔径 (μm) | 断面積が1000 μm^2 以上の細 孔で、略円形状 の細孔の有無 | 断面積が1000 μm^2 以上の細孔のうち 真円度1~10の細 孔の割合 (%) | 壁厚 (mm) | 隔壁の 間隔 (mm) | A軸 圧縮強度 (MPa) | 耐破 損性 | 圧損 | 捕集 効率 | |
| 実施例1 | 1 | 62 | 13 | 有り | 53 | 0.3 | 1.8 | 6.8 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 2 | 63 | 12 | 有り | 83 | 0.3 | 1.8 | 10.3 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 3 | 56 | 12 | 有り | 72 | 0.3 | 1.8 | 12.6 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 4 | 75 | 18 | 有り | 73 | 0.3 | 1.8 | 5.3 | ○ | ◎ | ○ | ◎ |
| 比較例1 | 5 | 62 | 13 | 無し | (測定不可能) | 0.3 | 1.8 | 2.6 | × | ○ | ○ | × |
| | 6 | 60 | 16 | 無し | (測定不可能) | 0.3 | 1.8 | 1.8 | × | ○ | ○ | × |

[0018](Example 2) In order to manufacture the nature honeycomb structured body for diesel emission particulate catching filters of this invention of cordierite, The specified quantity of kaolin, temporary-quenching kaolin, alumina, aluminium hydroxide, silica, talc, and a spherical ostomy agent is mixed so that 42 to 56 mass % may turn into 12 - 16 mass % in a cordierite presentation, i.e., SiO_2 , and 30 to 45 mass % and MgO may become first in aluminum₂O₃. Next, the plasticizer and the binder were added to this mixture, the batch which can be plasticized was produced, and a cylindrical shape honeycomb structured body 143 mm in diameter and 152 mm in length was fabricated for this batch by the publicly known extrusion method. Subsequently, after drying this Plastic solid, it calcinated in a 1350-1440 ** temperature region, and the various nature of cordierite ceramic honeycomb structured bodies 1 which consist of the porosity ceramic septum 3 and the breakthrough 2 so that the front view and side view of Drawing 1 (a) and (b) may be shown were obtained. In manufacture of a honeycomb structured body, the honeycomb structured body of examination No.7 [given in Table 2] which has the various fine-pores characteristics and honeycomb box-frame construction - 20 was manufactured by adjusting the combination presentation of a raw material, the size of a shaping cap, a process condition, or a firing condition. Auto pore III9410 made from Micromeritics was used for the porosity of a honeycomb structured body, and measurement of an average pore size, and it measured with the method of mercury penetration. After the gestalt of the fine pores more than 1000-micrometer² embedded the honeycomb structured body at embedding resin for sample polish and the cross-section area ground the field vertical to the direction of extrusion of a honeycomb wall, it performed SEM observation, and the existence of the fine pores of an approximate circle form was visually checked from the SEM image. As for measurement of the deviation from circular form of the fine pores more than 1000-micrometer², the cross-section area analyzed to the image data which carried out the above-mentioned SEM observation with commercial image-analysis software (media cybernetics company make image prop lath version 3.0).

[0019]The piece of a honeycomb structured body blank test produced as mentioned above was started, and A axial compression intensity was measured. Measurement of A axial compression intensity was performed according to standard M505-87 "the test method of the ceramic monolith carrier for motor exhaust purifying catalysts" which Society of Automotive Engineers of Japan defines.

[0020]After that, the end face of this ceramic honeycomb structured body was stopped, as that front view and side view were shown in Drawing 2 (a) and (b), and it *****ed) by ** 4, and the porosity ceramic honeycomb filter was obtained. In the filter property of this obtained porosity

ceramic honeycomb filter, breakage-proof nature, a pressure loss, and collection efficiency were evaluated. The result is shown in Table 2. Here, the value of A axial compression intensity estimated breakage-proof nature, when this was 3 or more MPa, it was considered as success, and is (O), and also in the desirable case of 7 or more MPa, is (O), and (x) showed [in the case of less than 3 MPa, it was considered as the rejection, and]. A pressure loss evaluates by pressure loss honeycomb filter inflow before at the time of 7.5 Nm of air flow rate $^3 / \text{min}$, and after an outflow in a pressure loss test stand, if it is the pressure loss of 300 or less mmAq, it will consider it as success, and it is (O), It was (O), and when it was the pressure loss exceeding 300mmAq, in the case of 250 or less desirable Aq, it was made into the rejection, and (x) showed it. Collection efficiency prepares the above-mentioned honeycomb filter, Consider the case where the carbon quantity which caught carbon with a particle diameter of 0.042 micrometer with the honeycomb filter after 2Hr injection by 3 g/Hr to 7.5 Nm of air flow rate $^3 / \text{min}$ exceeds 90% as success in a pressure loss test stand, and by (O). When the caught carbon quantity was less than 90%, it was considered as the rejection and (x) showed. And (x) estimated that (O) and whose at least one are rejections about breakage-proof nature, a pressure loss, and the thing whose all of collection efficiency are success when there are one or more (O) judgments before long, (O) and as a comprehensive judgment.

[0021]About breakage-proof nature, it passed from A axial compression intensity of 3 or more MPa having been obtained by the honeycomb structured body of examination No.7 - examination No.20 among the results shown in Table 2. Especially, in the honeycomb structured body of examination No.9, and 11, 15, 18 and 19, A axial compression intensity of 7 or more MPa was obtained. In examination No.9 and 18, since the thickness of the septum was thick, since porosity was more smallish, since the average pore size was more smallish, and the pitch of the septum was more smallish at examination No.19, by examination No.15, the very high honeycomb structured body of A axial compression intensity was obtained examination No.11.

[0022]Next, although each of honeycomb structured bodies of examination No.7 - 20 passed about the pressure loss, the honeycomb structured body of examination No.12, and 16, 17 and 20 showed the outstanding pressure loss especially. Since porosity was larger, since the average pore size was larger at examination No.16, since the thickness of the septum was thin, and the pitch of the septum was larger at examination No.20, especially the pressure loss was small [examination No.17] at examination No.12. About collection efficiency, all of the honeycomb structured body of examination No.7 - 20 were success.

[0023]As mentioned above, if a comprehensive judgment is carried out from the result of the breakage-proof nature important as a filter for particle catching which is the characteristic, the collection efficiency of particles, and a pressure loss so that clearly from the result of Table 2, Each of honeycomb structured body filters of examination No.7 which is an example of this invention - 20 was filters with which it is satisfied of breakage-proof nature, collection efficiency, and the pressure-loss characteristic.

[0024](Comparative example 2) In order to manufacture the nature honeycomb structured body for diesel emission particulate catching filters of cordierite, A cordierite presentation, i.e., SiO_2 , first 42 to 56 mass %, The specified quantity of the ostomy agent of the large flat shape of aspect ratios, such as kaolin, temporary-quenching kaolin, alumina, aluminium hydroxide, silica, talc and graphite powder, and carbon powder, is mixed so that aluminum $_2\text{O}_3$ may become 30 to 45 mass % and MgO may become 12 - 16 mass %. Next, the plasticizer and the binder were added to this mixture, the batch which can be plasticized was produced, and a cylindrical shape honeycomb structured body 143 mm in diameter and 152 mm in length was fabricated for this batch by the publicly known extrusion method. Subsequently, after drying this Plastic solid, it calcinated in a 1350-1440 ** temperature region, and the various nature of cordierite ceramic honeycomb structured bodies 1 which consist of the porosity ceramic septum 3 and the breakthrough 2 so that the front view and side view of Drawing 1 (a) and (b) may be shown were obtained. In manufacture of a honeycomb structured body, the examination N0.21 shown in Table 2 - the honeycomb structured body of 24 were manufactured by adjusting a combination presentation, a process condition, or a firing condition of a raw material, etc. Filter property was

measured, after performing measurement of porosity, an average pore size, deviation from circular form, and A axial compression intensity and performing ***** of the end face by the same method as Example 2 hereafter.

[0025] The honeycomb structured body of examination No.21 which is a comparative example of this invention of a statement, and 22 to Table 2, Since the number of two or less fine pores was [the aspect ratio] less than 60% among the fine pores more than 1000-micrometer² and the cross-section area became a value which is less than 3MPa in A axial compression intensity, each breakage-proof nature became a rejection and the comprehensive judgment became rejection (x). On the other hand, since porosity was [honeycomb structured body of examination No.23] less than 55%, the pressure loss became a rejection and the comprehensive judgment became rejection (x). In the honeycomb structured body of examination No.24. Since porosity turned around 80% in the top, A axial compression intensity of 3 or more MPa was not obtained, breakage-proof nature became a rejection and collection efficiency also became a rejection although the two or more-aspect ratio number percentage was not less than 60%, the comprehensive judgment became rejection (x).

[0026]

[Table 2]

| | 試験 No. | 細孔特性 | | | ハニカム壁構造 | | 強度 | フィルター特性 | | | 総合 判定 |
|------|-----------|------------|--------------------------------|---|------------|-------------------|---------------------|----------|----|----------|----------|
| | | 気孔率 (%) | 平均 細孔径 (μm) | 断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上 の細孔のうちアスペクト比2 以下の割合 (%) | 壁厚 (mm) | 隔壁の 間隔 (mm) | A軸 圧縮強度 (MPa) | 耐破 損性 | 圧損 | 捕集 効率 | |
| 実施例2 | 7 | 64 | 11.5 | 79 | 0.3 | 1.8 | 8.2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 8 | 65 | 14 | 82 | 0.3 | 1.8 | 6.9 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 9 | 65 | 14 | 82 | 0.43 | 2.5 | 10.3 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 10 | 65 | 14 | 82 | 0.2 | 1.5 | 6.8 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 11 | 56 | 12 | 72 | 0.3 | 1.8 | 12.6 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 12 | 75 | 18 | 74 | 0.3 | 1.8 | 5.3 | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| | 13 | 60 | 37.5 | 71 | 0.3 | 1.8 | 6.4 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 14 | 65 | 16 | 62 | 0.3 | 1.8 | 6.8 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 15 | 57 | 8.6 | 71 | 0.3 | 1.8 | 11.6 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 16 | 62 | 42 | 63 | 0.3 | 1.8 | 3.3 | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| | 17 | 65 | 14 | 82 | 0.09 | 1.8 | 3.1 | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| | 18 | 65 | 14 | 82 | 0.5 | 1.8 | 16.5 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 19 | 65 | 14 | 82 | 0.3 | 1 | 9.8 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| 20 | 65 | 14 | 82 | 0.3 | 3.8 | 3.2 | ○ | ◎ | ○ | ○ | |
| 比較例2 | 21 | 57 | 15 | 54 | 0.3 | 1.8 | 2.6 | × | ○ | ○ | × |
| | 22 | 60 | 16 | 32 | 0.3 | 1.8 | 1.8 | × | ○ | ○ | × |
| | 23 | 51 | 13 | 65 | 0.3 | 1.8 | 12.5 | ◎ | × | ○ | × |
| | 24 | 82 | 35 | 63 | 0.3 | 1.8 | 2.5 | × | ○ | × | × |

[0027]

[Effect of the Invention] In order to contain an approximate circle-shaped thing in the gestalt of the fine pores more than cross-section area² of 1000 micrometers in the nature ceramics of cordierite which constitute a honeycomb structured body filter according to this invention, Or since the number rate of two or less-aspect ratio fine pores is made into not less than 60% among the fine pores more than cross-section area² of 1000 micrometers, Heat stress and thermal shock stress which are generated when it is used as a diesel particulate filter even if it is a high value whose porosity is 55 to 80%, The nature of cordierite ceramic honeycomb structured body excellent in endurance which is not damaged to the mechanical clamping force at the time of an assembly or the stress by vibration is obtained.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1](a) And (b) is the front view and side view showing an example of a honeycomb structured body, respectively.

[Drawing 2](a) And (b) is the front view and side view showing an example of the filter which uses a honeycomb structured body, respectively.

[Description of Notations]

1 a ceramic honeycomb structured body, 2 septum, 3 breakthrough, and 4 ceramic honeycomb filter — stopping five — **

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

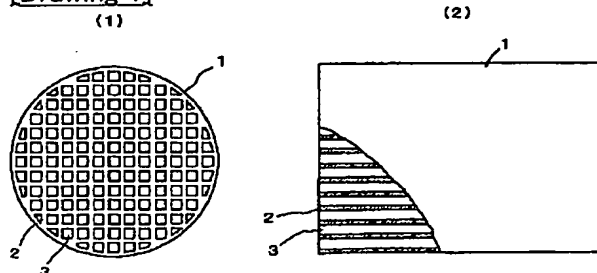
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

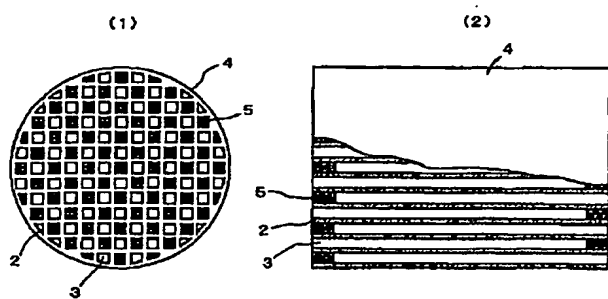
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-121084
(P2002-121084A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| C 0 4 B 38/00 | 3 0 3 | C 0 4 B 38/00 | 3 0 3 Z 3 G 0 9 0 |
| B 0 1 D 39/20 | | B 0 1 D 39/20 | D 4 D 0 1 9 |
| C 0 4 B 35/195 | | F 0 1 N 3/02 | 3 0 1 B 4 G 0 1 9 |
| F 0 1 N 3/02 | 3 0 1 | | 3 0 1 D 4 G 0 3 0 |
| | | C 0 4 B 35/16 | A |
| | | 審査請求 有 | 請求項の数 7 O L (全 7 頁) |

(21) 出願番号 特願2000-307901(P2000-307901)

(22) 出願日 平成12年10月6日 (2000. 10. 6)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 諏訪部 博久

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 大坪 靖彦

福岡県京都郡苅田町長浜町35番地 日立金属株式会社九州工場内

Fターム(参考) 3G090 AA02 BA01

4D019 AA01 BA05 BB06 BD01 CA01

CB04 CB06

4G019 FA01 FA12 FA13

4G030 AA07 AA36 AA37 BA32 CA10

(54) 【発明の名称】 コージェライト質セラミックハニカム構造体

(57) 【要約】

【課題】 コージェライト質セラミックスの気孔率が55%以上の値であっても、ディーゼル機関から排出される微粒子捕集用フィルタとして使用することのできる、高強度コージェライト質ハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 主成分の化学組成がSiO₂: 42~56質量%、Al₂O₃: 30~45質量%、MgO: 12~16%であるコージェライト質セラミックハニカムフィルタであって、気孔率が55~80%、ハニカム壁の任意断面における断面積が1000μm²以上である細孔のうち、細孔の断面形状が略円形状であるものが含まれていることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分の化学組成が SiO_2 ：42～56質量%、 Al_2O_3 ：30～45質量%、 MgO ：12～16%であるコーゼライト質セラミックハニカム構造体であって、気孔率が55～80%、隔壁の任意断面において断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上である細孔のうち細孔の断面形状が略円形状であるものが含まれていることを特徴とするコーゼライト質セラミックハニカム構造体。

【請求項2】 隔壁の任意断面において断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上である細孔のうち細孔の真円度が1～10である細孔の個数が50%以上であることを特徴とする請求項1記載のコーゼライト質セラミックハニカム構造体。

【請求項3】 主成分の化学組成が SiO_2 ：42～56質量%、 Al_2O_3 ：30～45質量%、 MgO ：12～16%であるコーゼライト質セラミックハニカム構造体であって、気孔率が55～80%、隔壁の任意断面において断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上である細孔のうち、アスペクト比が2以下の細孔の個数が60%以上であることを特徴とするコーゼライト質セラミックハニカム構造体。

【請求項4】 気孔率が60～70%であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のコーゼライト質セラミックハニカム構造体。

【請求項5】 細孔の平均細孔径が $10\sim40\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のコーゼライト質セラミックハニカム構造体。

【請求項6】 隔壁の厚さが $0.1\sim0.45\text{mm}$ 、隔壁の間隔が $1\sim3.5\text{mm}$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のコーゼライト質セラミックハニカム構造体。

【請求項7】 A軸圧縮強度が 3MPa 以上であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のコーゼライト質セラミックハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼル機関から排出される微粒子を捕集するフィルタに用いるコーゼライト質セラミックハニカム構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ディーゼル機関から排出される微粒子を除去するため、コーゼライト質ハニカム構造体の隔壁を多孔質構造とし、その隔壁に微粒子を含んだ排気ガスを通せしめる構造の微粒子捕集用フィルタ（ディーゼルバティキュレートフィルタ）を採用する検討が進められている。このフィルタの特性に関しては、微粒子の捕集効率、圧力損失（圧損）、微粒子の捕集時間（捕集開始から一定圧損に達するまでの時間）の3つが重要とさ

れている。中でも、捕集効率と圧損は相反する関係にあり、捕集効率を高くしようとすると、圧損が増大し、捕集時間が短くなり、また圧損を低くすると、捕集時間は長くできるが、捕集効率が悪くなる。これらの相反するフィルタの特性を満足するように、コーゼライト質ハニカム構造体に対しては、下記のように、その気孔率、細孔分布を制御し、最適化する技術が従来から検討されてきた。

【0003】特開昭61-129015号公報では、フィルタ隔壁表面に存在する細孔を、孔径 $5\sim40\mu\text{m}$ の小孔と、孔径 $40\sim100\mu\text{m}$ の大孔とから構成し、該小孔の数が該大孔の数の $5\sim40$ 倍となるように構成した排ガス浄化用フィルタが開示されている。その気孔率について記載はされていないが、累積細孔容積が $0.3\sim0.7\text{cm}^3/\text{g}$ であることからコーゼライトの真比重を2.5として気孔率を計算すると気孔率は42～64%となる。また、特公昭61-54750号公報には、オープンポロシティ（気孔率）と平均細孔径を制御することによって、高捕集率タイプから低捕集率タイプまでのフィルタを設計しうることが開示されている。本公報では気孔率の好ましい範囲は33～90%とされている。一方、特許第2578176号公報には、気孔率40～55%で直径 $2\mu\text{m}$ 以下の細孔容積が 0.015cc/g 以下である多孔質セラミックハニカムフィルタが開示され、直径 $2\mu\text{m}$ 以下の細孔を一定量以下に抑えることによって、捕集時間の長いフィルターが開示されている。さらに、特許第2562186号公報では、造孔剤として易燃焼性のカーボン粉を使用することによって、短い焼成時間で造孔剤の燃え残りや造孔剤の急激な燃焼に伴う溶け不良のないディーゼルバティキュレートフィルタとして好適な多孔質セラミックハニカム構造体の製法が開示されている。そして、特開平9-77573号公報には、高捕集率、低圧損を得るため、気孔率55～80%、平均細孔径が $25\sim40\mu\text{m}$ であり、かつ隔壁表面の細孔は $5\sim40\mu\text{m}$ の小孔と $40\sim100\mu\text{m}$ の大孔とよりなり、該小孔の数が該大孔の数の $5\sim40$ 倍であるハニカム構造体が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の技術では、ハニカム構造体の隔壁にディーゼルバティキュレート用のフィルタ機能を持たせるために、ハニカム構造体を構成するコーゼライト質セラミックスの気孔率は、ガソリンエンジン用の触媒担体の気孔率30～35%に比べて大きな値となっている。しかしながら、多孔質体の強度は、その気孔率と相反する関係にあることから、ハニカム構造体を構成するコーゼライト質セラミックスの気孔率が大きくなれば、必然的にハニカム構造体の強度は低下することになるのである。しかも上記従来技術によれば、気孔を形成するための造孔剤としては、カーボンや黒鉛等の比較的扁平形状をした粉末が主として使用

されていることから、その気孔はアスペクト比の大きい鋭角部を有する形態となる。このため気孔先端に応力集中が発生しやすく、ハニカム構造体の強度が低下する原因になるのである。このような理由から、ディーゼル機関の微粒子捕集用フィルタとして使用した場合、発生する熱応力や熱衝撃応力、組立時の機械的締め付け力や振動による応力等により破損することなく、長期にわたり耐久性のあるコーゼライト質ハニカム構造体が得られないという問題があった。

【0005】本発明は、このような問題を解決するために、コーゼライト質セラミックスの気孔率が55%以上の値であっても、ディーゼル機関から排出される微粒子捕集用フィルタとして長期にわたり安定して使用することのできる、高強度コーゼライト質ハニカム構造体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明者は鋭意検討を行った結果、ハニカム構造体に形成される細孔の形状を従来の鋭角形状から略円形にすることにより、ハニカム構造体の強度が向上することを見出し、本発明に想到した。すなわち、本第1発明のコーゼライト質セラミックハニカム構造体は、主成分の化学組成が SiO_2 :42~56質量%、 Al_2O_3 :30~45質量%、 MgO :12~16%であるコーゼライト質セラミックハニカム構造体であって、気孔率が55~80%、隔壁の任意断面において断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上である細孔のうち細孔の断面形状が略円形状であるものが含まれていることを特徴とする。第2発明のコーゼライト質セラミックハニカム構造体は、第1の発明において、隔壁の任意断面において断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上である細孔のうち細孔の真円度が1~10である細孔の個数が50%以上であることを特徴とする。第3発明のコーゼライト質セラミックハニカム構造体は、主成分の化学組成が SiO_2 :42~56質量%、 Al_2O_3 :30~45質量%、 MgO :12~16%であるコーゼライト質セラミックハニカム構造体であって、気孔率が55~80%、ハニカム壁の任意断面における断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上である細孔のうち、アスペクト比が2以下の細孔の個数が60%以上であることを特徴とする。第4発明のコーゼライト質セラミックハニカム構造体は、第1乃至第3のいずれかの発明において気孔率が60~70%であることを特徴とする。第5発明のコーゼライト質ハニカム構造体は、第1乃至第4のいずれかの発明において、細孔の平均細孔径が $10\sim40\mu\text{m}$ であることを特徴とする。第6発明のコーゼライト質ハニカム構造体は、第1乃至第5のいずれかの発明において、隔壁の厚さが0.1~0.45mm、隔壁の間隔が1~3.5mmであることを特徴とする。第7発明のコーゼライト質ハニカム構造体は、第1乃至第6のいずれかの発明において、A軸

圧縮強度が3MPa以上であることを特徴とする。

【0007】次に、本発明における作用効果につき説明する。本発明のハニカム構造体は、気孔率55~80%の多孔質コーゼライト質セラミックス中に存在する比較的細孔径の大きい細孔、すなわち隔壁の任意断面において断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上である細孔の中に、細孔の断面形態が略円形状をした細孔が含まれることにより、鋭角的な角部を有する細孔部が少なくなり細孔部角部への応力集中が発生しにくくなり、ハニカム構造体の強度の改善が認められるからである。ここで気孔率を55~80%に限定するのは、気孔率が55%未満の場合にはディーゼルバティキュレートフィルタとして使用した時に、圧損が大きくなってしまい、ディーゼルエンジンの排気効率が悪くなり、ディーゼルエンジンの効率が悪くなるからであり、気孔率が80%を超える場合、比較的大きな細孔の形態を略円形状にしても、気孔の割合そのものが多くなるため強度の改善は認められないからであり、さらに、微粒子の捕集効率も悪くなるからである。ここで略円形状とは例えば真円度が1~10の円形を指す。この真円度は(円周長) \times (円周長)/(4 $\times\pi\times$ (面積))で表した。半径一定の円の場合、真円度は1となり、細孔の形態が円形からずれるに従い大きくなる。尚、本発明のハニカム構造体の略円形状をした細孔は、隔壁の任意断面において断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上である細孔のうち細孔の真円度が1~10である細孔の個数が50%以上であることが望ましい。ここで真円度は上記した通りである。従って、細孔の形態が略円形である真円度1~10である細孔の個数が増えることにより、略円形からはずれた破壊の起点となり易い鋭角部を有する細孔が少なくなるため、ハニカム構造体の強度の改善がより認められる。

【0008】また、本発明のハニカム構造体は、気孔率55~80%の多孔質コーゼライト質セラミックス中に存在する比較的細孔径の大きい細孔、すなわち隔壁の任意断面における断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上である細孔のうち、アスペクト比が2以下の細孔の個数を60%以上とすることにより、鋭角な角部を有する細孔が少なくなることから、細孔部への応力集中が発生しにくくなるため、ハニカム構造体の強度の改善が認められる。ここで、気孔率を55~80%に限定するのは、気孔率が55%未満の場合にはディーゼルバティキュレートフィルタとして使用した時に、圧損が大きくなってしまい、ディーゼルエンジンの排気効率が悪くなり、ディーゼルエンジンの効率が悪くなるからであり、気孔率が80%を超える場合、比較的大きな細孔の形態を略円形状にしても、気孔の割合そのものが多くなるため強度の改善は認められないからであり、さらに、微粒子の捕集効率も悪くなるからである。

【0009】尚、気孔率の範囲は、上記の理由から、更に60~70%の間が好ましい。また、本発明のハニカ

ム構造体中に存在する細孔の平均細孔径は $10 \sim 40 \mu\text{m}$ が好適としたのは、平均細孔径が $10 \mu\text{m}$ 未満ではディーゼルバティキュレートフィルターとして使用した場合、圧損が大きくなってしまい、ディーゼルエンジンの効率が悪くなる場合があるからであり、平均細孔径が $40 \mu\text{m}$ を超える場合、比較的大きな細孔の形態を概略円形状にしても、気孔の大きさ自体が大きくなるため強度の改善は認められない場合があるからであり、さらに、小さな微粒子は捕捉されずにフィルターを通過してしまい捕集効率も悪くなる場合もある。また、本発明のハニカム構造体の好適な隔壁の厚さを $0.1 \sim 0.45 \text{ mm}$ 、隔壁の間隔が $1 \sim 3.5 \text{ mm}$ としたのは、隔壁の厚さが 0.45 mm を超える場合、或いは隔壁の間隔が 1 mm 未満の場合ではディーゼルバティキュレートフィルターとして使用した場合、圧損が大きくなってしまい、十分なフィルター特性が得られない場合があるからであり、隔壁ハニカム壁厚が 0.1 mm 未満の場合、或いは、隔壁の間隔が 3.5 mm を超える場合、隔壁を構成するコーージェライト質セラミックス中の細孔の形態を制御しても、ハニカム構造体の強度の改善は認められない場合があるからである。

【0010】また、本発明のハニカム構造体の好適なA軸圧縮強度を 3 MPa 以上としたのは、A軸圧縮強度が 3 MPa 以上あれば、ディーゼル機関の微粒子捕集用フィルターとして使用した場合、発生する熱応力や熱衝撃応力、組立時の機械的締め付け力や振動による応力等により破損しない、耐久性のあるコーージェライト質ハニカム構造体を提供できるからである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を説明する。

（実施例1）本発明のディーゼル微粒子捕集フィルター用コーージェライト質ハニカム構造体を製造するには、まずコーージェライト組成すなわち SiO_2 が $42 \sim 56$ 質量%、 Al_2O_3 が $30 \sim 45$ 質量%、 MgO が $12 \sim 16$ 質量%となるようにカオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、タルク、及び球状造孔剤の所定量を混合する。次に、この混合物に可塑剤及び粘結剤を加えて可塑化可能なバッチを作製し、このバッチを公知の押出成形法により、直径 143 mm 、長さ 152 mm の円筒形ハニカム構造体を成形した。次いでこの成形体を乾燥した上で $1350 \sim 1440^\circ\text{C}$ の温度域で焼成して、第1図(a)、(b)の正面図及び側面図を示すように多孔質セラミック隔壁3と貫通孔2からなる各種コーージェライト質セラミックハニカム構造体1を得た。ハニカム構造体の製造に当たっては、原料の配合組成、成形条件或いは焼成条件等々を調整することによって、各種細孔特性及びハニカム壁構造を有する表1に記載の試験No. 1～4のハニカム構造体を製造した。ハニカム構造体の気孔率及び平均細孔径の測定にはMicr

meritics社製のオートポアIII9410を使用し、水銀圧入法で測定した。また断面積が $1000 \mu\text{m}^2$ 以上の細孔の形態は、ハニカム構造体を試料研磨用埋め込み樹脂に埋め込んだ後、ハニカム壁の押出方向に垂直な面の研磨を行った上で、SEM観察を行い、SEM像から目視にて略円形の細孔の有無を確認した。また、断面積が $1000 \mu\text{m}^2$ 以上の細孔の真円度の測定は、上記SEM観察をした画像データに対して市販の画像解析ソフトウェア（メディアサイバネティクス社製イメージプロブラス ヴァージョン3.0）により解析を行った。

【0012】上記の様に作製したハニカム構造体から試験片を切り出しA軸圧縮強度を測定した。A軸圧縮強度の測定は、社団法人自動車技術会が定める規格M505-87「自動車排気ガス浄化触媒用セラミックモノリス担体の試験方法」に従って行った。

【0013】その後このセラミックハニカム構造体の端面を第2図(a)、(b)にその正面図及び側面図を示すように封じ材4により目封じし、多孔質セラミックハニカムフィルターを得た。この得られた多孔質セラミックハニカムフィルターのフィルター特性を、耐破損性、圧損、捕集効率について評価を行った。その結果を表1に示す。ここで、耐破損性は、A軸圧縮強度の値で評価し、これが 3 MPa 以上の場合は合格とし(○)で、更に 7 MPa 以上の好ましい場合は(◎)で、 3 MPa 未満の場合には不合格とし(×)で示した。圧損は、圧力損失テストスタンドにて空気流量 $7.5 \text{ Nm}^3/\text{min}$ の時のハニカムフィルター流入前と流出後の圧力損失で評価を行ない、 300 mmAq 以下の圧力損失であれば合格とし(○)で、更に好ましい 250 Aq 以下の場合は(◎)で、 300 mmAq を超える圧力損失であれば不合格とし(×)で示した。捕集効率は、上記ハニカムフィルターを準備し、圧力損失テストスタンドにて空気流量 $7.5 \text{ Nm}^3/\text{min}$ に粒子径 $0.042 \mu\text{m}$ のカーボンを $3 \text{ g}/\text{Hr}$ で 2 Hr 投入後にハニカムフィルターにより捕捉したカーボン量が 90% を超えた場合を合格とし(○)で、捕捉したカーボン量が 90% 未満であれば不合格とし(×)で示した。そして、総合判定として、耐破損性、圧損、捕集効率のいずれも合格であるものを(○)、そのうち(◎)判定が一つ以上あった場合は(◎)、いずれか1つでも不合格であるものを(×)で評価した。

【0014】表1に示す結果のうち、試験No. 1～4に示すハニカム構造体では、断面積が $1000 \mu\text{m}^2$ 以上の細孔の形態が略円形状のものを含んでいることから、真円度 $1 \sim 10$ の細孔の割合も高かったため、耐破損性はいずれも合格した。また圧損、捕集効率についても、合格し、総合判定は(○)、及び(◎)であった。以上、表1の結果から明らかなように、微粒子捕集用フィルターとして重要な特性である耐破損性、微粒子の捕集効率、圧損の結果から総合判定すると、本発明の実施

例である試験No. 1～4のハニカム構造体フィルタはいずれも耐破損性、捕集効率、圧損特性を満足するフィルタであった。

【0015】（比較例1）ディーゼル微粒子捕集フィルター用コーージェライト質ハニカム構造体を製造するため、まずコーージェライト組成すなわちSiO₂が42～56質量%、Al₂O₃が30～45質量%、MgOが12～16質量%となるようにカオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、タルク、及び黒鉛粉末、カーボン粉末等のアスペクト比の大きい扁平形状の造孔剤の所定量を混合する。次に、この混合物に可塑性剤及び粘結剤を加えて可塑性可能なバッチを作製し、このバッチを公知の押出成形法により、直径14.3mm、長さ152mmの円筒形ハニカム構造体を成形した。次いで、この成形体を乾燥した上で1350～1440℃の温度域で焼成して、第1図(a)、(b)の正面図及び側面図を示すように多孔質セラミック隔壁3と貫

＊通孔2からなる各種コーージェライト質セラミックハニカム構造体1を得た。ハニカム構造体の製造に当たっては、原料の配合組成、成形条件或いは焼成条件等々を調整することによって、表1に示す試験No. 5、6のハニカム構造体を製造した。以下、実施例1と同様の方法により、気孔率、平均細孔径、真円度、A軸圧縮強度の測定を行い、端面の目封じを行った上で、フィルター特性の測定を行った。

【0016】表1に記載の本発明の比較例である試験No. 5、6のハニカム構造体は、断面積が1000μm²以上の細孔の形態が角形状であったことから、必然的に真円度を計測すること不可能であり、A軸圧縮強度も3MPaを下回る値となったため、耐破損性はいずれも不合格となり、総合判定は不合格(×)となった。

【0017】

【表1】

| | 試験No. | 細孔特性 | | | | ハニカム壁構造 | | 強度 | フィルター特性 | | | 総合判定 |
|------|-------|---------|------------|---|---|---------|------------|--------------|---------|----|------|------|
| | | 気孔率 (%) | 平均細孔径 (μm) | 断面積が1000μm ² 以上の細孔で、略円形状の細孔の有無 | 断面積が1000μm ² 以上の細孔のうち真円度1～10の細孔の割合 (%) | 壁厚 (mm) | 隔壁の間隔 (mm) | A軸圧縮強度 (MPa) | 耐破損性 | 圧損 | 捕集効率 | |
| 実施例1 | 1 | 62 | 13 | 有り | 53 | 0.3 | 1.8 | 6.8 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 2 | 63 | 12 | 有り | 83 | 0.3 | 1.8 | 10.3 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 3 | 56 | 12 | 有り | 72 | 0.3 | 1.8 | 12.6 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 4 | 75 | 18 | 有り | 73 | 0.3 | 1.8 | 5.3 | ○ | ◎ | ○ | ◎ |
| 比較例1 | 5 | 62 | 13 | 無し | (測定不可能) | 0.3 | 1.8 | 2.6 | × | ○ | ○ | × |
| | 6 | 60 | 16 | 無し | (測定不可能) | 0.3 | 1.8 | 1.8 | × | ○ | ○ | × |

【0018】（実施例2）本発明のディーゼル微粒子捕集フィルター用コーージェライト質ハニカム構造体を製造するには、まずコーージェライト組成すなわちSiO₂が42～56質量%、Al₂O₃が30～45質量%、MgOが12～16質量%となるようにカオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、タルク、及び球状造孔剤の所定量を混合する。次に、この混合物に可塑性剤及び粘結剤を加えて可塑性可能なバッチを作製し、このバッチを公知の押出成形法により、直径14.3mm、長さ152mmの円筒形ハニカム構造体を成形した。次いでこの成形体を乾燥した上で1350～1440℃の温度域で焼成して、第1図(a)、(b)の正面図及び側面図を示すように多孔質セラミック隔壁3と貫

＊また、断面積が1000μm²以上の細孔の形態は、ハニカム構造体を試料研磨用埋め込み樹脂に埋め込んだ後、ハニカム壁の押出方向に垂直な面の研磨を行った上で、SEM観察を行い、SEM像から目視にて略円形の細孔の有無を確認した。また、断面積が1000μm²以上の細孔の真円度の測定は、上記SEM観察をした画像データに対して市販の画像解析ソフトウェア（メディアサイバネティクス社製イメージプロプラス ヴァージョン3.0）により解析を行った。

【0019】上記の様に作製したハニカム構造体から試験片を切り出しA軸圧縮強度を測定した。A軸圧縮強度の測定は、社団法人自動車技術会が定める規格M505-87「自動車排気ガス浄化触媒用セラミックモノリス担体の試験方法」に従って行った。

【0020】その後このセラミックハニカム構造体の端面を第2図(a)、(b)にその正面図及び側面図を示すように封じ材4により目封じし、多孔質セラミックハニカムフィルターを得た。この得られた多孔質セラミックハニカムフィルターのフィルター特性を、耐破損性、圧損、捕集効率について評価を行った。その結果を表2に示す。ここで、耐破損性は、A軸圧縮強度の値で評価

し、これが3MPa以上の場合は合格とし(○)で、更に7MPa以上の好ましい場合は(◎)で、3MPa未満の場合には不合格とし(×)で示した。圧損は、圧力損失テストスタンドにて空気流量 $7.5\text{Nm}^3/\text{min}$ の時のハニカムフィルター流入前と流出後の圧力損失で評価を行ない、300mmAq以下の圧力損失であれば合格とし(○)で、更に好ましい250Aq以下の場合は(◎)で、300mmAqを超える圧力損失であれば不合格とし(×)で示した。捕集効率、上記ハニカムフィルターを準備し、圧力損失テストスタンドにて空気流量 $7.5\text{Nm}^3/\text{min}$ に粒子径 $0.042\mu\text{m}$ のカーボンを $3\text{g}/\text{Hr}$ で2Hr投入後にハニカムフィルターにより捕捉したカーボン量が90%を超えた場合を合格とし(○)で、捕捉したカーボン量が90%未満であれば不合格とし(×)で示した。そして、総合判定として、耐破損性、圧損、捕集効率のいずれも合格であるものを(○)、そのうち(◎)判定が一つ以上あった場合は(◎)、いずれか1つでも不合格であるものを(×)で評価した。

【0021】表2に示す結果のうち、耐破損性については、試験No. 7～試験No. 20のハニカム構造体では、3MPa以上のA軸圧縮強度が得られたことから合格した。中でも、試験No. 9、11、15、18、19のハニカム構造体では、7MPa以上のA軸圧縮強度が得られた。試験No. 9、18では、隔壁の肉厚が厚かったため、試験No. 11では気孔率が小さめであったため、試験No. 15では平均細孔径が小さめであったため、試験No. 19では隔壁のピッチが小さめであったため、A軸圧縮強度の極めて高いハニカム構造体を得られた。

【0022】次に、圧損については、試験No. 7～20のハニカム構造体はいずれも合格したが、中でも試験No. 12、16、17、20のハニカム構造体は優れた圧損を示した。試験No. 12では、気孔率が大きめであったため、試験No. 16では平均細孔径が大きめであったため、試験No. 17は隔壁の厚さが薄かったため、試験No. 20では隔壁のピッチが大きめであったため、圧損が特に小さかった。また、捕集効率については、試験No. 7～20のハニカム構造体は、すべて合格であった。

【0023】以上、表2の結果から明らかなように、微粒子捕集用フィルターとして重要な特性である耐破損

性、微粒子の捕集効率、圧損の結果から総合判定すると、本発明の実施例である試験No. 7～20のハニカム構造体フィルタはいずれも耐破損性、捕集効率、圧損特性を満足するフィルタであった。

【0024】(比較例2)ディーゼル微粒子捕集フィルター用コーゼライト質ハニカム構造体を製造するため、まずコーゼライト組成すなわち SiO_2 が42～56質量%、 Al_2O_3 が30～45質量%、 MgO が12～16質量%となるようにカオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカ、タルク、及び黒鉛粉末、カーボン粉末等アスペクト比の大きい扁平形状の造孔剤の所定量を混合する。次に、この混合物に可塑剤及び粘結剤を加えて可塑性可能なバッチを作製し、このバッチを公知の押出成形法により、直径143mm、長さ152mmの円筒形ハニカム構造体を成形した。次いでこの成形体を乾燥した上で1350～1440℃の温度域で焼成して、第1図(a)、(b)の正面図及び側面図を示すように多孔質セラミック隔壁3と貫通孔2からなる各種コーゼライト質セラミックハニカム構造体1を得た。ハニカム構造体の製造に当たっては、原料の配合組成、成形条件或いは焼成条件等々を調整することによって、表2に示す試験No. 21～24のハニカム構造体を製造した。以下、実施例2と同様の方法により、気孔率、平均細孔径、真円度、A軸圧縮強度の測定を行い、端面の目封じを行った上で、フィルター特性の測定を行った。

【0025】表2に記載の本発明の比較例である試験No. 21、22のハニカム構造体は、断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上の細孔のうちアスペクト比が2以下の細孔の個数が60%を下回ったことから、A軸圧縮強度が3MPaを下回る値となったため、耐破損性はいずれも不合格となり、総合判定は不合格(×)となった。一方試験No. 23のハニカム構造体は、気孔率が55%を下回ったため、圧損が不合格となり、総合判定は不合格(×)となった。また、試験No. 24のハニカム構造体では、気孔率が80%を上まわったため、アスペクト比2以上の個数割合が60%以上であるにも拘わらず、3MPa以上のA軸圧縮強度が得られず、耐破損性が不合格となり、また捕集効率も不合格となったことから、総合判定は不合格(×)となった。

【0026】

【表2】

| | 試験 No. | 細孔特性 | | | ハニカム壁構造 | | 強度 | フィルター特性 | | | 総合 判定 |
|------|-----------|------------|--------------------------------|---|------------|-------------------|---------------------|----------|----|----------|----------|
| | | 気孔率 (%) | 平均 細孔径 (μm) | 断面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以上 の細孔のうちアスペクト比2 以下の割合 (%) | 壁厚 (mm) | 隔壁の 間隔 (mm) | A軸 圧縮強度 (MPa) | 耐破 損性 | 圧損 | 捕集 効率 | |
| 実施例2 | 7 | 64 | 11.5 | 79 | 0.3 | 1.8 | 6.2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 8 | 65 | 14 | 82 | 0.3 | 1.8 | 6.9 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 9 | 65 | 14 | 82 | 0.43 | 2.5 | 10.3 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 10 | 65 | 14 | 82 | 0.2 | 1.5 | 6.8 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 11 | 56 | 12 | 72 | 0.3 | 1.8 | 12.6 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 12 | 75 | 18 | 74 | 0.3 | 1.8 | 5.3 | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| | 13 | 60 | 37.5 | 71 | 0.3 | 1.8 | 6.4 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 14 | 65 | 16 | 62 | 0.3 | 1.8 | 6.8 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 15 | 57 | 8.6 | 71 | 0.3 | 1.8 | 11.6 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 16 | 62 | 42 | 63 | 0.3 | 1.8 | 3.3 | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| | 17 | 65 | 14 | 82 | 0.09 | 1.8 | 3.1 | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| | 18 | 65 | 14 | 82 | 0.5 | 1.8 | 16.5 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| 比較例2 | 19 | 65 | 14 | 82 | 0.3 | 1 | 9.8 | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 20 | 65 | 14 | 82 | 0.3 | 3.8 | 3.2 | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| | 21 | 57 | 15 | 54 | 0.3 | 1.8 | 2.6 | × | ○ | ○ | × |
| | 22 | 60 | 16 | 32 | 0.3 | 1.8 | 1.8 | × | ○ | ○ | × |
| | 23 | 51 | 13 | 65 | 0.3 | 1.8 | 12.5 | ◎ | × | ○ | × |
| | 24 | 82 | 35 | 63 | 0.3 | 1.8 | 2.5 | × | ○ | × | × |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、ハニカム構造体フィルターを構成するコーゼライト質セラミックス中の断面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の細孔の形態を略円形状のものが含まれるようにしているため、或いは断面積 $1000\mu\text{m}^2$ 以上の細孔のうちアスペクト比2以下の細孔の個数割合を60%以上としているため、気孔率が55～80%の高い値であっても、ディーゼルバティキュレートフ

30 * ミックハニカム構造体を得られる。

【図面の簡単な説明】

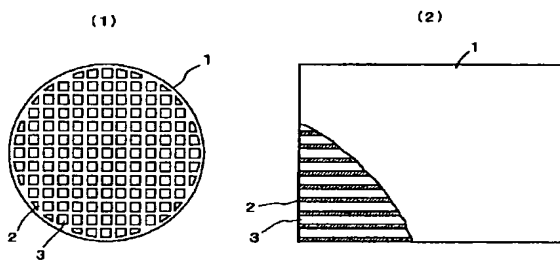
【図1】(a)及び(b)はそれぞれハニカム構造体の一例を示す正面図及び側面図である。

【図2】(a)及び(b)はそれぞれハニカム構造体を使用したフィルターの一例を示す正面図及び側面図である。

【符号の説明】

1 セラミックハニカム構造体、2 隔壁、3 貫通孔、4 セラミックハニカムフィルタ、5 封じ材

【図1】



【図2】

